

**DIN EN 15604**

ICS 65.080

Ersatz für  
DIN CEN/TS 15604:2008-04

**Düngemittel –  
Bestimmung verschiedener, nebeneinander anwesender  
Stickstoff-Formen in derselben Probe mit Stickstoff in Form von  
Ammonium, Nitrat, Harnstoff und Cyanamid;  
Deutsche Fassung EN 15604:2009**

Fertilizers –

Determination of different forms of nitrogen in the same sample, containing nitrogen as  
nitric, ammoniacal, urea and cyanamide nitrogen;  
German version EN 15604:2009

Engrais –

Détermination des différentes formes d'azote dans un même échantillon contenant l'azote  
sous forme nitrique, ammoniacale, uréique et cyanamidique;  
Version allemande EN 15604:2009

Gesamtumfang 25 Seiten

Normenausschuss Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN

## Nationales Vorwort

Dieses Dokument (EN 15604:2009) basiert auf der Methode 2.6.1 des Anhangs IV der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 für Düngemittel (siehe Literaturhinweise) und wurde im Rahmen des Mandats M/335 vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN (Deutschland) geführt wird. Das zuständige deutsche Normungsgremium ist der Arbeitsausschuss „Düngemittel“ des Normenausschusses Lebensmittel und landwirtschaftliche Produkte (NAL) im DIN.

### Änderungen

Gegenüber DIN CEN/TS 15604:2008-04 wurden folgende Änderungen vorgenommen:

- a) in 5.12 wurde die Angabe der Stoffmengenkonzentration der Iodlösung von 0,1 mol/l in 0,05 mol/l korrigiert;
- b) der vorher in 8.2.1.2 und 8.2.1.3 gegebene Hinweis zur Bestimmung der verschiedenen Formen an löslichem Stickstoff wurde in 8.2 aufgenommen;
- c) das Dokument wurde den derzeit geltenden Gestaltungsregeln angepasst;
- d) die normativen Verweisungen wurden aktualisiert.

### Frühere Ausgaben

DIN CEN/TS 15604: 2008-04

Deutsche Fassung

Düngemittel —  
Bestimmung verschiedener, nebeneinander anwesender  
Stickstoff-Formen in derselben Probe mit Stickstoff in Form von  
Ammonium, Nitrat, Harnstoff und Cyanamid

Fertilizers —  
Determination of different forms of nitrogen in the same  
sample, containing nitrogen as nitric, ammoniacal, urea and  
cyanamide nitrogen

Engrais —  
Détermination des différentes formes d'azote dans un  
même échantillon contenant l'azote sous forme nitrique,  
ammoniacale, uréique et cyanamidique

Diese Europäische Norm wurde vom CEN am 6. Dezember 2008 angenommen.

Die CEN-Mitglieder sind gehalten, die CEN/CENELEC-Geschäftsordnung zu erfüllen, in der die Bedingungen festgelegt sind, unter denen dieser Europäischen Norm ohne jede Änderung der Status einer nationalen Norm zu geben ist. Auf dem letzten Stand befindliche Listen dieser nationalen Normen mit ihren bibliographischen Angaben sind beim Management-Zentrum des CEN oder bei jedem CEN-Mitglied auf Anfrage erhältlich.

Diese Europäische Norm besteht in drei offiziellen Fassungen (Deutsch, Englisch, Französisch). Eine Fassung in einer anderen Sprache, die von einem CEN-Mitglied in eigener Verantwortung durch Übersetzung in seine Landessprache gemacht und dem Management-Zentrum mitgeteilt worden ist, hat den gleichen Status wie die offiziellen Fassungen.

CEN-Mitglieder sind die nationalen Normungsinstitute von Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, den Niederlanden, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, der Schweiz, der Slowakei, Slowenien, Spanien, der Tschechischen Republik, Ungarn, dem Vereinigten Königreich und Zypern.



EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG  
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION  
COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION

Management-Zentrum: rue de Stassart, 36 B-1050 Brüssel

## Inhalt

|                                                  | Seite     |
|--------------------------------------------------|-----------|
| <b>Vorwort .....</b>                             | <b>3</b>  |
| <b>1 Anwendungsbereich .....</b>                 | <b>4</b>  |
| <b>2 Normative Verweisungen .....</b>            | <b>4</b>  |
| <b>3 Begriffe .....</b>                          | <b>4</b>  |
| <b>4 Kurzbeschreibung .....</b>                  | <b>4</b>  |
| <b>5 Reagenzien .....</b>                        | <b>6</b>  |
| <b>6 Geräte .....</b>                            | <b>8</b>  |
| <b>7 Probenahme und Probenvorbereitung .....</b> | <b>13</b> |
| <b>8 Durchführung .....</b>                      | <b>14</b> |
| <b>9 Verifizierung des Ergebnisses .....</b>     | <b>22</b> |
| <b>10 Untersuchungsbericht .....</b>             | <b>22</b> |
| <b>Literaturhinweise .....</b>                   | <b>23</b> |

## Vorwort

Dieses Dokument (EN 15604:2009) wurde vom Technischen Komitee CEN/TC 260 „Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel“ erarbeitet, dessen Sekretariat vom DIN gehalten wird.

Diese Europäische Norm muss den Status einer nationalen Norm erhalten, entweder durch Veröffentlichung eines identischen Textes oder durch Anerkennung bis Juli 2009, und etwaige entgegenstehende nationale Normen müssen bis Juli 2009 zurückgezogen werden.

Es wird auf die Möglichkeit hingewiesen, dass einige Texte dieses Dokuments Patentrechte berühren können. CEN [und/oder CENELEC] sind nicht dafür verantwortlich, einige oder alle diesbezüglichen Patentrechte zu identifizieren.

Dieses Dokument ersetzt CEN/TS 15604:2007.

Dieses Dokument wurde unter einem Mandat erarbeitet, das die Europäische Kommission und die Europäische Freihandelszone dem CEN erteilt haben.

Entsprechend der CEN/CENELEC-Geschäftsordnung sind die nationalen Normungsinstitute der folgenden Länder gehalten, diese Europäische Norm zu übernehmen: Belgien, Bulgarien, Dänemark, Deutschland, Estland, Finnland, Frankreich, Griechenland, Irland, Island, Italien, Lettland, Litauen, Luxemburg, Malta, Niederlande, Norwegen, Österreich, Polen, Portugal, Rumänien, Schweden, Schweiz, Slowakei, Slowenien, Spanien, Tschechische Republik, Ungarn, Vereinigtes Königreich und Zypern.

## 1 Anwendungsbereich

Diese Europäische Norm legt ein Verfahren zur Bestimmung einer beliebigen Form von Stickstoff in Anwesenheit einer anderen Form von Stickstoff fest.

Das Verfahren ist auf alle Düngemittel anwendbar, die in Anhang I der Verordnung (EG) Nr. 2003/2003 [1] aufgeführt sind, und die Stickstoff in unterschiedlichen Formen enthalten.

## 2 Normative Verweisungen

Die folgenden zitierten Dokumente sind für die Anwendung dieses Dokuments erforderlich. Bei datierten Verweisungen gilt nur die in Bezug genommene Ausgabe. Bei undatierten Verweisungen gilt die letzte Ausgabe des in Bezug genommenen Dokuments (einschließlich aller Änderungen).

EN 1482-2, *Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Probenahme und Proben-vorbereitung — Teil 2: Probenvorbereitung*

EN 12944-1:1999, *Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Wörterbuch — Teil 1: Allgemeine Begriffe*

EN 12944-2:1999, *Düngemittel und Calcium-/Magnesium-Bodenverbesserungsmittel — Wörterbuch — Teil 2: Begriffe für Düngemittel*

EN 15475, *Düngemittel — Bestimmung von Ammoniumstickstoff*

EN 15562, *Düngemittel — Bestimmung von Cyanamidstickstoff*

EN ISO 3696:1995, *Wasser für analytische Laborzwecke — Spezifikation und Prüfverfahren (ISO 3696:1987)*

## 3 Begriffe

Für die Anwendung dieses Dokuments gelten die Begriffe nach EN 12944-1:1999 und EN 12944-2:1999.

## 4 Kurzbeschreibung

### 4.1 Löslicher und unlöslicher Gesamtstickstoff

Nach der Liste der in Anhang I von [1] aufgeführten handelsüblichen Düngemitteltypen ist diese Bestimmung auf Calciumcyanamid enthaltende Produkte anwendbar.

Bei Abwesenheit von Nitraten wird die Untersuchungsprobe durch unmittelbaren Kjeldahlaufschluss mineralisiert.

Bei Anwesenheit von Nitraten wird die Untersuchungsprobe erst nach Reduktion mit metallischem Eisen und Zinn(II)-chlorid durch Kjeldahlaufschluss mineralisiert.

In beiden Fällen wird Ammoniak nach EN 15475 bestimmt.

**ANMERKUNG** Ergibt die Analyse einen Gehalt an unlöslichem Stickstoff von mehr als 0,5 %, ist daraus zu schließen, dass das Düngemittel andere Formen von unlöslichem Stickstoff enthält, die nicht in der Liste von Anhang I [1] aufgeführt sind.

## 4.2 Lösliche Stickstoff-Formen

### 4.2.1 Allgemeines

Die löslichen Stickstoff-Formen nach 4.2.2 bis 4.2.7 werden aus verschiedenen aliquoten Anteilen bestimmt, die aus derselben Lösung der Untersuchungsprobe entnommen worden sind:

### 4.2.2 Löslicher Gesamtstickstoff

**4.2.2.1** Bei Abwesenheit von Nitraten unmittelbar durch Kjeldahlaufschluss. Das Ammoniak wird dann (mit demselben Verfahren wie in EN 15475 angegeben) bestimmt.

**4.2.2.2** Bei Anwesenheit von Nitraten durch Kjeldahlaufschluss eines aliquoten Anteils der Lösung im Anschluss an die Reduktion nach Ulsch. Das Ammoniak wird dann (mit demselben Verfahren wie in EN 15475 angegeben) bestimmt.

### 4.2.3 Löslicher Gesamtstickstoff mit Ausnahme von Nitratstickstoff

Durch Kjeldahlaufschluss nach Ausschluss des Nitratstickstoffs mit Eisensulfat in saurem Milieu. Das Ammoniak wird dann (mit demselben Verfahren wie in EN 15475 angegeben) bestimmt.

### 4.2.4 Nitratstickstoff durch Differenzbildung

**4.2.4.1** Bei Abwesenheit von Calciumcyanamid durch Differenzbildung zwischen der Stickstoffbestimmung wie zusammengefasst in 4.2.2.2 und dem Stickstoff bestimmt wie zusammengefasst in 4.2.3 oder zwischen dem löslichen Gesamtstickstoff (4.2.2) und der Summe aus Ammoniumstickstoff und organischem Harnstoffstickstoff (4.2.5 und 4.2.6).

**4.2.4.2** Bei Anwesenheit von Calciumcyanamid durch Differenzbildung zwischen dem Stickstoff bestimmt wie zusammengefasst in 4.2.2.2 und dem Stickstoff bestimmt wie zusammengefasst in 4.2.3 oder zwischen dem Stickstoff bestimmt wie zusammengefasst in 4.2.2.2 und der Summe des Stickstoffs bestimmt wie zusammengefasst in 4.2.5, 4.2.6 und 4.2.7.

### 4.2.5 Ammoniumstickstoff

**4.2.5.1** Bei alleiniger Anwesenheit von Ammoniumstickstoff und Ammonium- plus Nitratstickstoff nach EN 15475.

**4.2.5.2** Bei Anwesenheit von Harnstoffstickstoff und/oder Cyanamidstickstoff wird das Ammoniak nach schwacher Alkalisierung durch Kaltdestillation ausgetrieben, in einer Schwefelsäure-Standardlösung aufgefangen und anschließend nach EN 15475 bestimmt.

### 4.2.6 Harnstoffstickstoff

**4.2.6.1** Umwandeln des Stickstoffs mit Hilfe von Urease in Ammoniak, das mit einer Salzsäure-Standardlösung titriert wird.

oder

**4.2.6.2** Gravimetrisch mit Xanthidrol; das mit gefällte Biuret kann ohne einen groben Fehler einzubringen dem Harnstoffstickstoff gleichgestellt werden, da dessen absoluter Gehalt in Mehrnährstoffdüngern im Allgemeinen gering ist,

oder

**4.2.6.3** Durch Differenzbildung nach Tabelle 1.

Tabelle 1 — Bestimmung von Harnstoffstickstoff durch Differenzbildung

| Fall | Nitratstickstoff | Ammoniumstickstoff | Cyanamidstickstoff | Differenz                       |
|------|------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| 1    | Abwesend         | Anwesend           | Anwesend           | $(4.2.2.1) - (4.2.5.2 + 4.2.7)$ |
| 2    | Anwesend         | Anwesend           | Anwesend           | $(4.2.3) - (4.2.5.2 + 4.2.7)$   |
| 3    | Abwesend         | Anwesend           | Abwesend           | $(4.2.2.1) - (4.2.5.2)$         |
| 3    | Anwesend         | Anwesend           | Abwesend           | $(4.2.3) - (4.2.5.2)$           |

#### 4.2.7 Cyanamidstickstoff

Durch Fällung als Silberverbindung, wobei der Stickstoff im Niederschlag nach dem Kjeldahlverfahren bestimmt wird.

## 5 Reagenzien

### 5.1 Allgemeines

Es sind nur Reagenzien von anerkannter Analysenreinheit und destilliertes oder entmineralisiertes Wasser der Qualität 3 nach EN ISO 3696:1995 zu verwenden.

**5.2 Kaliumsulfat**, zur Analyse.

**5.3 Eisenpulver**, mit Wasserstoff reduziert.

Die vorgeschriebene Eisenmenge muss mindestens 50 mg Nitratstickstoff reduzieren können.

**5.4 Kaliumthiocyanat**, zur Analyse.

**5.5 Kaliumnitrat**, zur Analyse.

**5.6 Ammoniumsulfat**, zur Analyse.

**5.7 Harnstoff**, zur Analyse.

**5.8 Verdünnte Schwefelsäure**

Ein Volumenteil Schwefelsäure ( $\rho_{20} = 1,84 \text{ g/ml}$ ) wird in ein Volumenteil Wasser gegeben.

**5.9 Schwefelsäure-Standardlösung**,  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ .

**5.10 Natriumhydroxidlösung**, etwa 30%ige (Massenkonzentration) wässrige Lösung, ammoniakfrei.

**5.11 Natrium- oder Kaliumhydroxid-Standardlösung**,  $c = 0,2 \text{ mol/l}$ , carbonatfrei.

**5.12 Zinnchloridlösung**

120 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  werden in 400 ml konzentrierter Salzsäure ( $\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$ ) gelöst und mit Wasser auf 1 l aufgefüllt. Diese Lösung muss vollständig klar sein und ist unmittelbar vor Gebrauch herzustellen.

Es ist unbedingt notwendig, das Reduktionsvermögen des Zinnchlorids zu überprüfen: Es werden 0,5 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  in 2 ml konzentrierter Salzsäure ( $\rho_{20} = 1,18 \text{ g/ml}$ ) gelöst und mit Wasser auf 50 ml aufgefüllt.